

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-166675

(43)Date of publication of application : 29.08.1985

(51)Int.Cl.

C07D303/14  
C08G 59/20  
C08G 65/32  
// C08G 65/14  
H01L 23/30

(21)Application number : 59-014859

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.01.1984

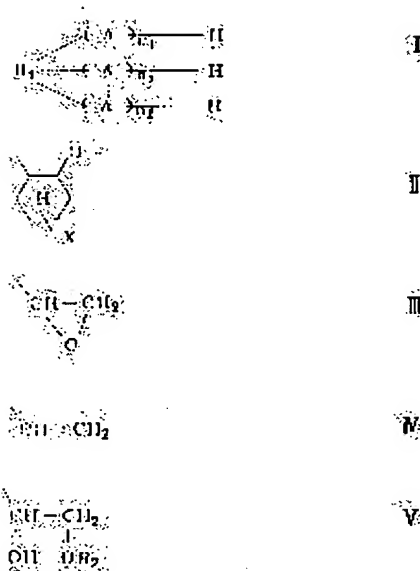
(72)Inventor : YANAGII TOYOKAZU  
WATANABE MASAHARU  
INOUE KIMIO  
MURAI TAKAAKI

## (54) NOVEL EPOXY RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alicyclic epoxy resin having improved heat resistance, water resistance, and weather resistance, by polymerizing 4-vinylcyclohexene-1-oxide through ring opening to give a polyether resin, epoxidizing the prepared polyether resin with an oxidizing agent such as a peracid, etc.

CONSTITUTION: 4-Vinylcyclohexene-1-oxide is polymerized through ring opening by the use of an active hydrogen-containing organic compound in the presence of a catalyst (e.g., amine, organic base, etc.) at  $-70$  to  $200^{\circ}\text{C}$ , preferably at  $-30$  to  $100^{\circ}\text{C}$  to give a polycyclohexene oxide polymer containing a vinyl group side chain, which is epoxidized with a peracid, or hydroperoxide to give an epoxy resin shown by the formula I [R1 is organic compound residue containing 1 active hydrogens; n1, n2...nl are 1W100 integer and total of them is 1W100; l is 1W 100; A is group shown by the formula II; X is group shown by the formula III, formula IV, or formula V (R2 is H, alkyl, alkylcarbonyl, or arylcarbonyl), with the proviso that containing at least one of the group shown by the formula III].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-166675

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月29日

C 07 D 303/14  
C 08 G 59/20  
// C 08 G 65/32  
H 01 L 23/30

6640-4C  
6958-4J  
8319-4J  
8319-4J

R-7738-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 新規なエポキシ樹脂

⑰ 特 願 昭59-14859

⑱ 出 願 昭59(1984)1月30日

⑲ 発 明 者 楊 井 豊 和 大竹市玖波 6-8-5  
⑲ 発 明 者 渡 辺 正 治 大竹市玖波 6-8-3  
⑲ 発 明 者 井 上 公 夫 大竹市玖波 4-11-7  
⑲ 発 明 者 村 井 孝 明 大竹市玖波 4-11-7  
⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地  
会社

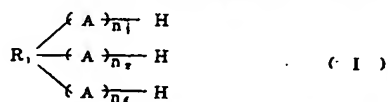
明 細 書

1. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる新規なエポキシ樹脂

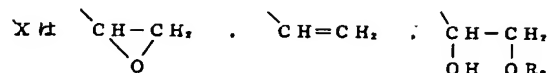
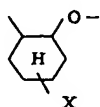


但し R<sub>1</sub> は 8 ケの活性水素を有する有機化合物残基。

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, ..., n<sub>3</sub> は 0 又は 100 の整数で、その和が 1~100 である。

8 は 1~100 の整数を表わす。

A は置換基を有するオキシシクロヘキサン骨格であり次式で表わされる。



R<sub>2</sub> は H , アルキル基 , カーボアルキル基 , カーボアリール基のいずれか 1 つ

であるが、 $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  が少なくとも式(I)で

表わされた樹脂中に 1 個以上含む。

3. 特許の詳細なる説明

本発明は耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれた新規な脂環式エポキシ樹脂に関する。

産業界において、現在最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるところのエービス型エポキシ樹脂である。この樹脂は液体から固体までの幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、常温でポリアミンによって硬化できるという利点をもっている。しかしながらその硬化物は耐水性にすぐれ強じんであると

いう特徴にもかかわらず、耐候性が悪いこと、耐トラッキング性等の電氣的性質が悪いこと、熱変形温度が低いという欠点がある。特に最近超LSI等の封止用樹脂に、フェノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数100 ppm含まれそれが電子部品の電気特性を悪くする等の問題が起っている。

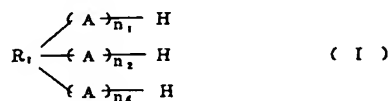
塩素を含まず、電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂がある。これらは5員環、6員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。これらの樹脂のエポキシ基は所謂内部エポキシ基であり、通常酸無水物による加熱硬化が行なわれるが、反応性が低いため、ポリアミンによる常温硬化はできない。そのため、脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものにしてある。

脂環式エポキシ樹脂としては(II)、(III)の構造を有するものが工業的に製造され使用さ

- 3 -

得られ、耐水性、耐熱性にすぐれ、おつ、すぐれた反応性を有するエポキシ樹脂を見だし、本発明をなすに致った。

すなわち本発明は、次の一般式で表わされるエポキシ樹脂に関する。

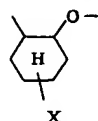


但し  $R_1$  は活性水素を有する有機化合物残基。

$n_1, n_2, \dots, n_3$  は0又は100の整数でその和が1~100である。

$\ell$  は1~100の整数を表わす。

Aは置換基Xを有するオキシシクロヘキサン骨格であり次式で表わされる。

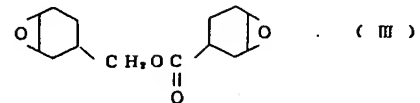


- 5 -

れている。



(II)



(III)

(II)はその粘度が非常に低いこと故に耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが毒性が強く、作業者の皮膚が著しくかぶれる等の問題がある。

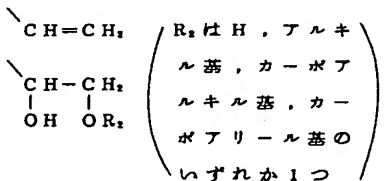
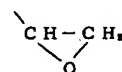
(III)は不純物が少なく色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いがエステル結合に基づく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに(II)、(III)いずれも低粘度の液状エポキシ樹脂であるため、トランスファー成形等の固型エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

本発明等は、かかる問題点に鑑み新しいエポキシ樹脂を開発せんと鋭意研究を重ねた結果、脂環型でありつつ、液体から固体までの任意な形状が

- 4 -

置換基Xは



であるが  $\begin{matrix} CH-CH_2 \\ | \quad | \\ O \end{matrix}$  が少なくとも(I)で表わ

された樹脂中に1個以上含む。

次に、本発明について詳述する。

本発明の(I)式であらわされる新規エポキシ樹脂において、 $R_1$ は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

- 6 -

## 特開昭60-166675(3)

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール

- 7 -

多価アルコールエステル例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸エステル等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリアルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリエトラメチレングリコール、等がある。

また活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和と二重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒ

- 9 -

樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカブロン酸、等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の

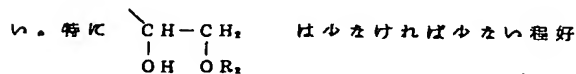
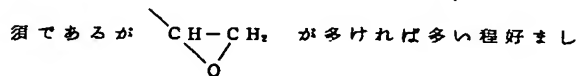
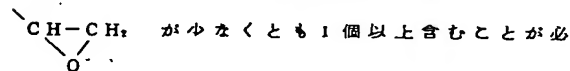
- 8 -

ドロフタル酸等がある。これらの化合物の不飽和と二重結合は、さらにそれらがエポキシ化された構造でもさしつかえない。

一般式(I)における $n_1, n_2, \dots, n_k$ は0又は1~100の整数であり、その和が1~100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

$\ell$ は1~100までの整数である。

式(I)におけるAの置換基Xのうち



まじい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは

- 10 -



が主なものである。

本発明の(Ⅰ)式で表わされる新規エポキシ樹脂は具体的には、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによつて得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体を過酸等の酸化剤でエポキシ化することによつて製造することができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドはブタジエンの2量体反応によつて得られるビニルシクロヘキセンを過酸により部分エポキシ化することによつて得られる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを活性水素存在下に重合させる時には触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジ

- 11 -

ン、このようにして合成したビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体をエポキシ化し本発明の式(Ⅰ)の新規エポキシ樹脂を製造するには過酸類、ハイドロパーオキシド類、のどちらかを用いることができる。

過酸類としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能でかつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキシド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。例えば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。またハイドロパーオキシドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイド

- 13 -

特開昭60-166675(4)

ン類、イミダゾール類、等の有機塩基酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、 $BF_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は反応物に対して0.01~10%好ましくは0.1~5%の範囲で使用することが出来る。反応温度は-70~200℃好ましくは-30℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

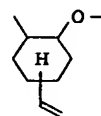
すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

- 12 -

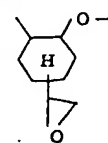
ローパーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

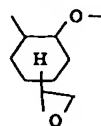
エポキシ化反応の条件によつて、オレフィン結合のエポキシ化と同時に原料中の置換基



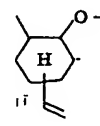
や、生成してくる置換基



がエポキシ化剤等と副反応を起とした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物中に含まれていく。目的化合物中の置換基



置換基



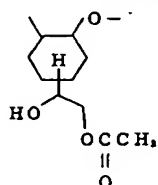
および変成

された置換基の3者の比はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤とオレフィン結合のモル比、反応条

- 14 -

件によって定まる。

変成された置換基は、例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合下の様な構造のものが主であり、生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。



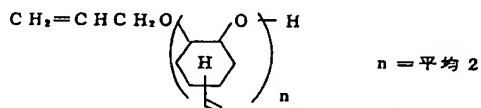
濃縮等の通常の化学工業的手段によって、目的化合物を反応粗液から取り出すことができる。

このようにして得られた新規なエポキシ化合物は、フェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤によって架橋させることによって、その塩素不純物の低さから優れたLSI封止材料として用いることができる。

またコイルの含浸等のエポキシドの従来の用途の代替としても重合度等を自由に調整することにより、性能を適合させることができる長所を有し

- 15 -

から本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



この化合物 4.34 g を酢酸エチルに溶解して反応器に仕込み、これに過酢酸 3.88 g を酢酸エチル溶液として 2 時間にわたって滴下した。この間反応温度は 40℃ に保った。過酢酸の仕込み終了後、40℃ でさらに 6 時間熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、炭酸ソーダ 4.16 g を含むアルカリ水で洗い、続いて蒸留水でよく洗浄した。

酢酸エチル層を濃縮し、粘稠な透明液体を得た。この化合物はオキシラン酸含有率が 9.97% で、赤外線吸収スペクトルで 1260  $\text{cm}^{-1}$  にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、1640  $\text{cm}^{-1}$  に残存ビニル基による吸収が見られること、3450  $\text{cm}^{-1}$  に OH 基、1730  $\text{cm}^{-1}$  に、

- 17 -

#### 特開昭60-166675(5)

ている。さらにLEDや半導体の封止剤、塗料等幅広い用途に適用できる。

以下に実施例をあげて、さらに本発明を詳しく説明する。

#### 実施例 - 1

アリルアルコール 11.6 g (2 モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド 4.96 g (4 モル) および  $\text{BF}_3$  エーテラート 3.1 g を 60℃ で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの転化率が 98% 以上になるまで反応させた。得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して粘稠液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850  $\text{cm}^{-1}$  のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150  $\text{cm}^{-1}$  にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはこん跡量であるが赤外線吸収スペクトルで 3450  $\text{cm}^{-1}$  に OH 基の吸収があること

- 16 -

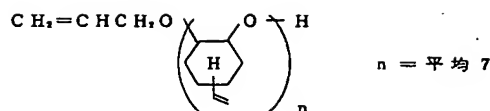
1080, 1150  $\text{cm}^{-1}$  にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはこん跡量であるが赤外線吸収スペクトルで 3450  $\text{cm}^{-1}$  に OH 基の吸収があること、  
-COO- 基による吸収がみられることから本化合物は一般式 (I) の構造 ( $\text{R}_1$ : グリシジル基またはアリル基,  $n = \text{平均 } 2$ , エポキシ基に酢酸が付加した基を若干含む) であることを確認した。

#### 実施例 - 2

実施例 - 1 と同様の操作で、アリルアルコール 5.8 g (1 モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド 8.68 g (7 モル)  $\text{BF}_3$  エーテラート 4.7 g を反応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850  $\text{cm}^{-1}$  のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150  $\text{cm}^{-1}$  にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはこん跡量であるが赤外線吸収スペクトルで 3450  $\text{cm}^{-1}$  に OH 基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。

- 18 -



さらに実施例-1と同様にこの化合物492gと過酢酸395gの反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸含有率が9.27%で、赤外線吸収スペクトルで1260 cm<sup>-1</sup>にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、1640 cm<sup>-1</sup>に残存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm<sup>-1</sup>にOH基、1730 cm<sup>-1</sup>に

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{CO}- \end{array}$  基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造(R<sub>1</sub>:グリシジル基またはアリル基、n=平均7、エポキシ基に酢酸が1部付加した基を含む)であることを確認した。

#### 実施例-3

実施例-1と同様な操作で、メタノール 64g (2モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-

-19-

で、赤外線吸収スペクトルで1260 cm<sup>-1</sup>にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、1640 cm<sup>-1</sup>に残存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm<sup>-1</sup>にOH基、1730 cm<sup>-1</sup>に

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{CO}- \end{array}$  基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造(R<sub>1</sub>:メチル基、n=平均3、エポキシ基に酢酸が1部付加した基を含む)であることを確認した。

#### 参考例

実施例1, 2, 3で合成したエポキシ樹脂中の全塩素量の測定を行った。

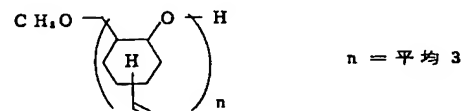
測定は試料約2gを秤量し、酸素ボンベで分解燃焼して測定し、表1の結果を得た。エピクロルヒドリンを出発原料とした通常のエポキシ樹脂に於いては全塩素は通常数百ppm程度含まれている事を考えれば、本発明の樹脂の全塩素は非常に少ない事がわかる。

- 21 -

#### 特開昭60-166675(6)

オキサイド 744g (6モル) BF<sub>3</sub>・エーテラート 4.1gを反応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810, 850 cm<sup>-1</sup>のエポキシ基による吸収がなくなっていること、1080, 1150 cm<sup>-1</sup>にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはこん跡量であるが赤外線吸収スペクトルで3450 cm<sup>-1</sup>にOH基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



さらに実施例-1と同様にこの化合物573gと過酢酸387gの反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸含有率が9.03%

- 20 -

表1 エポキシ樹脂中の全塩素量

エポキシ樹脂	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物
全塩素量(ppm)	1.0	1.5	1.3

#### 応用例1

実施例1, 2, 3の生成物に硬化剤を配合してゲルタイムを測定し、エポキシ樹脂の硬化性の検討を行った。硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂(PSF-4300 群馬化学工業(株))を用い、硬化触媒として2-ウンデシルイミダゾール(キュアゾールC<sub>11</sub>Z, 四国化成工業(株))を用いた。又、比較用樹脂として、代表的な脂環式エポキシ樹脂である3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノール(セロキサイド2021, ダイセル化学工業(株))を用い、下記の配合処方で行い、120℃で約1分間熔融混合した後冷却して配合物を得た。得られた配合物をJIS-C2104

- 22 -

ー7(熱板法)によって120℃に於けるゲルタイムを測定し、表2の結果を得た。本発明の樹脂は従来の脂環式エポキシ樹脂よりも硬化性が高い事がわかる。

配合処方 エポキシ樹脂 1.0 当量  
PSF-4300 1.1 当量  
キュアゾールC<sub>11</sub>Z (配合物に対して)  
0.7 重量%

表2 配合物のゲルタイム

エポキシ樹脂	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物	セロキサイド 2021
ゲルタイム	12分40秒	9分50秒	20分20秒	23分10秒

## 応用例2

実施例1, 2, 3の化合物を用いて硬化物の物性測定を行った。

硬化剤及び硬化触媒は応用例1と同じものを用

- 23 -

## 手続補正書(自発)

昭和60年3月15日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第14859号

## 2. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田 英文

## 4. 補正の対象

1)明細書の「特許請求の範囲」の欄

2)明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 補正の内容

1)別紙の通り

2)明細書の「発明の詳細な説明」の欄を以下の通り補正する。

特開昭60-166675(7)  
い、下記の配合処方を用いて例1と同様な方法で混合を行い、配合物を得た。得られた配合物を粉碎し、プレス成型によって試験片を得た。成型は90~100kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下で、60℃より170℃まで約30分で昇温し、更に加圧下170℃で10分放置後、180℃に設定したオーブン中で2時間後硬化を行った。得られた硬化物を切削加工によって試験片とし、JIS-K-6911によって物性の測定を行い、表3の結果を得た。

配合処方 エポキシ樹脂 1.0 当量  
PSF-4300 0.9 当量  
キュアゾールG<sub>11</sub>Z (配合物に対して)  
0.7 重量%

表3 硬化物の物性

エポキシ樹脂 性状	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物
吸水率(%)	0.22	0.26	0.21
熱変形温度(℃)	131	192	134
1点固有感抵抗(MN・cm)	9.0×10 <sup>9</sup>	1.2×10 <sup>10</sup>	1.6×10 <sup>10</sup>

- 24 -

(1) 明細書第2頁下から11行目の「特許の詳細な説明」を「発明の詳細な説明」と訂正する。

(2) 同第4頁下から7行目の「(Ⅲ)」を「(Ⅳ)」と訂正する。

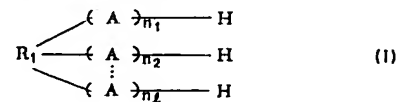
(3) 同第4頁下から3行目の「本発明等は、」を「本発明者等は、」と訂正する。

(4) 同第4頁下から1行目の「任意な形状」を「任意な性状」と訂正する。

(5) 同第5頁1行目の「おつ、」を「且つ、」と訂正する。

(6) 同第5頁3行目の「抜つた。」を「至つた。」と訂正する。

(7) 同第5頁の一般式(I)を



と訂正する。

(8) 同第5頁下から5行目の「又は100」を「又は1~100」と訂正する。

(9) 同第6頁( )内の記載を「R<sub>2</sub>はH、アル

(2)



特開昭60-166675(8)

キル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のいずれか1つ」と訂正する。

00 同第7頁下から1行目の「フェノール」を「フェノールノボラック」と訂正する。

01 同第8頁5行目の「フタル酸」を「フタル酸」と訂正する。

02 同第8頁下から2行目の「メルカプト類」を「メルカプタン類」と訂正する。

03 同第9頁1行目から2行目の「エチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル」を「エチレングリコールビスメルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

04 同第9頁2行目から4行目の「トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸エステル」を「トリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

05 同第9頁4行目から5行目の「ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸エステル」を「ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

(3)

06 同第12頁5行目の「 $\text{AlCl}_3$ 」を「 $\text{AlCl}_3$ 」と訂正する。

07 同第13頁2行目の「ポリシクロヘキセンオキサイド重合体」を「ポリシクロヘキセンオキシド重合体」と訂正する。

08 同第13頁4行目の「ハイドロパーオキシド類」を「ハイドロパーオキサイド類」と訂正する。

09 同第14頁下から3行目の「および変成」を「および変性」と訂正する。

10 同第15頁2行目の「変成」を「変性」と訂正する。

11 同第16頁上から7行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

12 同第16頁上から10行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

13 同第18頁2行目の「グリシジル基」を「グリシジルエーテル基」と訂正する。

14 同第18頁3行目の「アリル基」を「アリロキシ基」と訂正する。

(5)

06 同第9頁下から6行目から5行目の「ポリエトラメチレングリコール」を「ポリテトラメチレングリコール」と訂正する。

07 同第10頁2行目の「二重結合」を「2重結合」と訂正する。

08 同第10頁下から3行目の「い。特に」を「く、逆に」と訂正する。

09 同第11頁4行目から5行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

10 同第11頁7行目の「ポリシクロヘキセンオキサイド重合体」を「ポリシクロヘキセンオキシド重合体」と訂正する。

11 同第11頁下から9行目の「オキサイドは」を「オキシドは」と訂正する。

12 同第11頁下から5行目の「オキサイドを」を「オキシドを」と訂正する。

13 同第11頁下から4行目の「活性水素」の後の「、」を削除する。

14 同第12頁1行目の「有機塩基酸」を「有機塩基」と訂正する。

(4)

06 同第18頁7～8行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

07 同第19頁下から7行目の「 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CO}- \end{array}$ 」を「 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}- \end{array}$ 」と訂正する。

08 同第19頁下から6行目の「グリシジル基」を「グリシジルエーテル基」と訂正する。

09 同第19頁下から5行目の「アリル基」を「アリロキシ基」と訂正する。

10 同第19頁下から5～4行目の「1部」を削除する。

11 同第19頁下から4行目、「含む」の前に「若干」を挿入する。

12 同第20頁1行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

13 同第20頁8～9行目の「アリルアルコール」を「メタノール」と訂正する。

14 同第21頁6行目の「メチル基」を「メトキシ基」と訂正する。

15 同第21頁7行目の「1部」を削除する。

(6)

特開昭60-166675(9)

44 同第21頁7行目の「含む」の前に「若干」を挿入する。

45 同第21頁下から1行目の「少い」を「少ない」と訂正する。

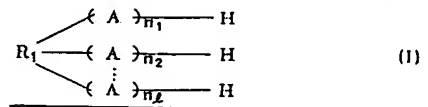
46 同第22頁4行目の「行つた。」を「行なつた。」と訂正する。

47 同第24頁9行目の「行い」を「行ない」と訂正する。

48 同第24頁上から12行目の「キュアゾールG<sub>11</sub>Z」を「キュアゾールC<sub>11</sub>Z」と訂正する。

特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる新規なエポキシ樹脂

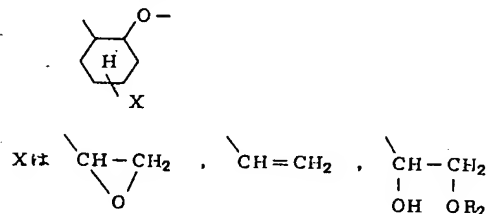


但し、R<sub>1</sub>はℓケの活性水素を有する有機化合物残基。

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、……、n<sub>ℓ</sub>は0又は1～100の整数で、その和が1～100である。

ℓは1～100の整数を表わす。

Aは置換基を有するオキシシクロヘキサン骨格であり次式で表わされる。



(7)

(1)

R<sub>2</sub>はH、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のいずれか1つ

であるが、 $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  を少なくとも式(I)で表わされた樹脂中に1個以上含む。

(2)

手続補正書(自発)

昭和60年3月19日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第14859号

## 2. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田 英文

## 4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 補正の内容

(1)明細書の第25頁最上行に以下の「実施

例-4」を追加する

特開昭60-166675(10)

ビニル基の吸収が残存している。

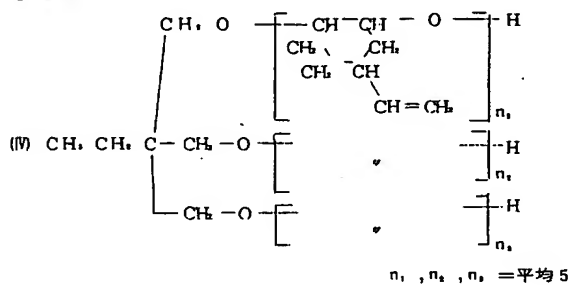
NMRでは、実施例1と同様のピークが確認された。元素分析値を次に示す。

分 析 值	7 6.0 5	9.6 5
理 論 值	7 5.8 2	9.7 3

以上の結果より(IV)式の構造を確認した。

さらに実施例-1と同様にこの化合物573gと過酢酸387gの反応を行ない。粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸含有率が9.03%で、赤外線吸収スペクトルで $1260\text{ cm}^{-1}$ にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、 $1640\text{ cm}^{-1}$ に残存ビニル基による吸収が見られること、 $3450\text{ cm}^{-1}$ にOH基、 $1730\text{ cm}^{-1}$ に



IR 分析では実施例-1と同様 810, 850 および 1850  $\text{cm}^{-1}$  のエポキシ基の吸収は消失し、1080  $\text{cm}^{-1}$  のエーテル結合の吸収が新しく生成した。さらに、910  $\text{cm}^{-1}$ , 1640  $\text{cm}^{-1}$  の

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ 
 基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造 ( $R_n$ : トリメチロールプロパン残基  $\delta = 3$ 、 $n_1, n_2, n_3 =$  平均 5、エポキシ基に酢酸が付加した基を 1 部含む) であることを確認

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**